

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2003-154273**(43)Date of publication of application : **27.05.2003**

(51)Int.Cl.

**B01J 27/199
C07C 51/235
C07C 57/055
// C07B 61/00**(21)Application number : **2001-356030**(71)Applicant : **mitsubishi rayon co ltd**(22)Date of filing : **21.11.2001**(72)Inventor : **NAITO HIROYUKI
NINOMIYA KO
TAKEDA AKIO****(54) METHOD FOR MANUFACTURING CATALYST FOR MANUFACTURE OF METHACRYLIC ACID, CATALYST FOR MANUFACTURE OF METHACRYLIC ACID AND METHOD FOR MANUFACTURING METHACRYLIC ACID**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst capable of manufacturing methacrylic acid in a high yield by vapor phase catalytic oxidation of methacrolein with molecular oxygen, to provide a method for manufacturing the catalyst and a method for manufacturing methacrylic acid using the catalyst.

SOLUTION: The catalyst for manufacture of methacrylic acid is manufactured by preparing a solution or slurry (liquid A) containing an ammonium-free compound of molybdenum and not containing simple substances or compounds of other elements (exclusive of oxygen) contained in the catalyst and a solution or slurry (liquid B) containing ammonia and/or ammonia compound, mixing the liquids A and B to prepare a mixed liquid AB, mixing the mixed liquid AB with compounds of the other elements, drying and firing the resulting catalyst precursor-containing solution or slurry.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-154273

(P2003-154273A)

(43) 公開日 平成15年5月27日 (2003.5.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 27/199		B 0 1 J 27/199	Z 4 G 0 6 9
C 0 7 C 51/235		C 0 7 C 51/235	4 H 0 0 6
57/055		57/055	A 4 H 0 3 9
			B
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
		審査請求 未請求 請求項の数5	O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-356030(P2001-356030)

(22) 出願日 平成13年11月21日 (2001.11.21)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 内藤 啓幸

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 二宮 航

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタクリル酸製造用触媒の製造方法、メタクリル酸製造用触媒、および、メタクリル酸の製造方法

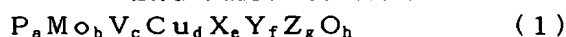
(57) 【要約】

【課題】 メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で製造できる触媒、その製造方法、および、この触媒を用いたメタクリル酸の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明では、アンモニウムを含まないモリブデン化合物を含み、それ以外の製造される触媒に含まれる元素（酸素を除く）の単体あるいは化合物を含まない溶液またはスラリー（A液）と、アンモニアおよび／またはアンモニア化合物を含む溶液またはスラリー（B液）とを調製し、これらを混合してAB混合液を調製し、このAB混合液と製造される触媒に含まれるモリブデン以外の元素（酸素を除く）の化合物とを混合して得られる触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを乾燥・焼成してメタクリル酸製造用触媒を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表される組成を有する、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒の製造方法であって、(i) アンモニウムを含まないモリブデン化合物を含み、それ以外の製造される触媒に含まれる元素(酸素を除く)の単体あるいは化合物を含まない溶液またはスラリー(A液)を調製する工程と、(ii) アンモニアおよび/またはアンモニア化合物を含む溶液またはスラリー(B液)を調製する工程と、(iii) A液とB液とを混合して、AB混合液を調製する工程と、(iv) AB混合液と製造される触媒に含まれるモリブデン以外の元素(酸素を除く)の化合物とを混合して、触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを調製する工程と、(v) この触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを乾燥・焼成する工程とを含むことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。



(式中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5~3、c=0.01~3、d=0.01~2、e=0~3、f=0~3、g=0.01~3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

【請求項2】 B液が、製造される触媒に含まれる元素(酸素を除く)の単体あるいは化合物を含まないことを特徴とする請求項1に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項3】 B液中に含まれるアンモニウムの量が、A液中に含まれるモリブデン原子12モルに対して、6~17モルであることを特徴とする請求項1または2に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載の方法により製造されるメタクリル酸製造用触媒。

【請求項5】 請求項4に記載のメタクリル酸製造用触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造

する際に使用する触媒(以下、メタクリル酸製造用触媒という。)の製造方法、製造される触媒、および、この触媒を用いたメタクリル酸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来知られているメタクリル酸製造用触媒の製造方法のうち、触媒成分元素を含む2種類以上の混合溶液を混合して製造する方法としては、例えば、特開平4-182450号公報、特開平5-31368号公報、特開平6-86932号公報、特開平7-185354号公報、特開平8-157414号公報、特開平8-196908号公報等に開示されている。例えば、特開平5-31368号公報には、モリブデン、バナジウム、リンおよびアンチモン等の第4成分Xを含む均一溶液と、アンモニア水と、セシウム等のその他の触媒成分元素を含む均一溶液とを混合し、この混合溶液を乾燥することによって触媒を調製するメタクリル酸製造用触媒の製造方法が開示されている。これにより、第4成分X(特に、アンチモン)の溶解性が向上し、触媒性能の再現性、安定性に優れ、長寿命の触媒が得られるとしている。

【0003】 また、特開平9-290162号公報には、全ての触媒原料を水に溶解あるいは懸濁させた溶液について、アンモニウムの含有量がモリブデン12原子に対し17~100モルの範囲、かつ、そのpHが6.5~13の範囲とする酸化触媒の製造方法が開示されている。pHの調整は、硝酸またはアンモニア水等の添加により行われている。

【0004】 しかしながら、このような従来の触媒原料の混合方法やpH調整方法を用いて製造された触媒は、メタクリル酸収率の点で工業用触媒として必ずしも十分ではなく、さらなる触媒性能の向上が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で製造できる触媒、その製造方法、および、この触媒を用いたメタクリル酸の製造方法を提供することを目的とする。

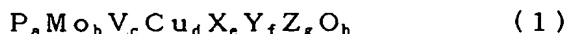
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記課題は、以下の本発明により解決できる。

① 下記式(1)で表される組成を有する、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒の製造方法であって、(i) アンモニウムを含まないモリブデン化合物を含み、それ以外の製造される触媒に含まれる元素(酸素を除く)の単体あるいは化合物を含まない溶液またはスラリー(A液)を調製する工程と、(ii) アンモニアおよび/またはアンモニア化合物を含む溶液またはスラリー(B液)を調製する工程と、(iii) A液とB液とを混合して、AB混合液を調製する工程と、(iv) AB混合液と製造される触媒に含まれるモリ

ブデン以外の元素（酸素を除く）の化合物とを混合して、触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを調製する工程と、(v) この触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを乾燥・焼成する工程とを含むことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【0007】



（式中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5~3、c=0.01~3、d=0.01~2、e=0~3、f=0~3、g=0.01~3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。）

②B液が、製造される触媒に含まれる元素（酸素を除く）の単体あるいは化合物を含まない前記①のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

③B液中に含まれるアンモニウムの量が、A液中に含まれるモリブデン原子12モルに対して、6~17モルである前記①または②のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

④前記①~③のいずれかの方法により製造されるメタクリル酸製造用触媒。

⑤前記④のメタクリル酸製造用触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の上記式(1)で表される組成を有する、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒の製造方法は、前述の通り、(i) アンモニウムを含まないモリブデン化合物を含み、それ以外の製造される触媒に含まれる元素（酸素を除く）の単体あるいは化合物を含まない溶液またはスラリー（A液）を調製する工程と、(ii) アンモニアおよび/またはアンモニア化合物を含む溶液またはスラリー（B液）を調製する工程と、(iii) A液とB液とを混合して、AB混合液を調製する工程と、(iv) AB混合液と製造される触媒に含まれるモリブデン以外の元素（酸素を除く）の化合物とを混合して、触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを調製する工程と、(v) この触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを乾燥・焼成する工程とを

含むものである。本発明においては、アンモニウムを含まないモリブデン化合物を含み、それ以外の製造される触媒に含まれる元素（酸素を除く）の単体あるいは化合物を含まない溶液またはスラリー（A液）と、アンモニアおよび/またはアンモニア化合物を含む溶液またはスラリー（B液）とを混合する工程を含むことが必須である。本発明により製造されるメタクリル酸製造用触媒は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化する際に使用され、高収率が得られる。

【0009】本発明の製造方法により得られる触媒の性能が向上するメカニズムについては明らかではないが、モリブデン化合物を含むAB混合液を特定の条件で調製することにより、触媒としたときにメタクリル酸が高収率で得られる結晶構造が形成されるためと推定される。

【0010】なお、ここでいう「アンモニウム」とは、 NH_4^+ 基だけでなく NH_3 をも含み、アンモニウムの量とは、含まれる NH_4^+ 基および NH_3 の総量のことをいう。また、アンモニア化合物とは、アンモニウムを含有する化合物のことをいう。

【0011】以下、本発明のメタクリル酸製造用触媒の製造方法について、さらに詳しく説明する。

【0012】＜A液の調製＞A液は、アンモニウムを含まないモリブデン化合物を溶媒に溶解あるいは懸濁させて調製する。A液には、それ以外の製造される触媒に含まれる元素（酸素を除く）の単体あるいは化合物、つまり、他の触媒原料が含まれないようにする。

【0013】ここで、「アンモニウムを含まない」とは、一般的な分析手法（例えばキエールダール法）において定量限界以下であることを意味し、原料に含まれるモリブデン100質量部に対して0.01質量部以下のごくわずかのアンモニウムを含んでいてもかまわない。

【0014】用いるモリブデン化合物としてはアンモニウムを含まなければ特に限定されず、例えば、三酸化モリブデン、モリブデン酸等が挙げられる。モリブデン化合物は1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

【0015】A液の溶媒としては、水を用いることが好ましい。

【0016】A液中の溶媒の量は特に限定されないが、通常、A液に含まれるモリブデンと溶媒の含有比（質量比）は1:0.1~1:100であることが好ましい。

【0017】A液の状態は特に制限されず、モリブデン化合物（触媒原料）が完全に溶媒に溶解した溶液であっても、一部または全量が溶媒に懸濁したスラリーであってもよい。

【0018】なお、A液は、通常、常温で攪拌して調製すればよいが、必要に応じて100℃程度まで加熱して調製してもかまわない。

【0019】＜B液の調製＞B液は、アンモニアおよび/またはアンモニア化合物を溶媒に溶解あるいは懸濁させて調製する。B液には、アンモニアおよびアンモニア

化合物の他に、モリブデン以外の製造される触媒に含まれる元素（酸素を除く）の化合物も全量でなければ含んでいてもかまわないが、これらを含まないことが好ましい。

【0020】用いるアンモニアおよびアンモニア化合物としては特に限定されず、例えば、アンモニア（アンモニア水）、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム等が挙げられる。アンモニアおよび／またはアンモニア化合物は1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

【0021】B液の溶媒としては、水を用いることが好ましい。

【0022】B液中の溶媒の量は特に限定されないが、通常、B液に含まれるアンモニアおよびアンモニウム基と溶媒の含有比（質量比）は1：0.1～1：100であることが好ましい。

【0023】B液の状態は特に制限されず、アンモニアおよび／またはアンモニア化合物が完全に溶媒に溶解した溶液であっても、一部または全量が溶媒に懸濁したスラリーであってもよい。

【0024】なお、B液は、通常、常温で攪拌して調製すればよいが、アンモニアが蒸散しない範囲の温度領域で用いるのが好ましい。

【0025】＜AB混合液の調製＞次いで、上記のようにして調製したA液とB液とを混合し、AB混合液を調製する。

【0026】A液とB液の混合方法は特に限定されず、例えば、A液が入った容器にB液を加える方法、B液が入った容器にA液を加える方法、容器にA液とB液とを同時に流し込む方法等の任意の方法が利用できる。混合は、通常、攪拌しながら行い、AB混合液はできるだけ均一であることが好ましい。

【0027】A液とB液の混合比は、高いメタクリル酸収率の触媒が得られるので、B液中のアンモニウムの量が、A液中のモリブデン原子12モルに対して、6モル以上、特に7モル以上であることが好ましく、また、17モル以下、特に15モル以下であることが好ましい。

【0028】なお、AB混合液の状態は特に制限されず、溶液であってもスラリー（懸濁液）であってもよい。

【0029】AB混合液は、通常、常温で調製すればよいが、必要に応じて100℃程度まで加熱して調製してもかまわない。また、得られたAB混合液に対して、適宜、加熱処理等の操作を施してもよい。加熱処理の温度は100℃までが好ましいが、必要に応じてオートクレーブ等を用いて100℃以上にすることもできる。なお、加熱時間は適宜決めればよい。

【0030】＜AB混合液とモリブデン以外の元素の触媒原料との混合＞次いで、調製したAB混合液と、製造される触媒に含まれるモリブデン以外の元素（酸素を除

く）の化合物（触媒原料）とを混合し、触媒前駆体を含む溶液またはスラリー（懸濁液）を調製する。

【0031】用いるモリブデン以外の元素の触媒原料としては特に限定されず、各元素の硝酸塩、炭酸塩、水酸化物等を適宜選択して使用することができる。例えば、リン原料としては、正リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウム等、バナジウム原料としては、五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム等、セシウムの原料としては硝酸セシウム、炭酸セシウム、水酸化セシウム等を用いることができる。触媒成分の原料は各元素に対して1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

【0032】これらの触媒原料は、AB混合液にそのまま加えてもよいし、溶液や懸濁液の状態に加えてもよい。溶液や懸濁液の溶媒としては、水を用いることが好ましい。溶媒の量は特に制限されず、適宜決めればよい。

【0033】混合方法は特に限定されず、例えば、AB混合液が入った容器にモリブデン以外の触媒原料を順次加えていく方法、モリブデン以外の触媒原料が入った容器にAB混合液を加える方法、容器にAB混合液とモリブデン以外の触媒原料とを同時に流し込む方法等の任意の方法が利用できる。混合は、通常、攪拌しながら行う。

【0034】AB混合液とモリブデン以外の元素の触媒原料とを混合する際の溶液の温度は特に限定されないが、100℃以下であることが好ましい。また、得られた触媒前駆体を含む溶液またはスラリーに対して、適宜、加熱処理等の操作を施してもよい。加熱処理の温度100℃までが好ましいが、必要に応じてオートクレーブ等を用いて100℃以上にすることもできる。なお、加熱時間は適宜決めればよい。

【0035】＜乾燥・焼成＞次いで、このようにして得られた全ての触媒原料を含む溶液またはスラリーを乾燥し、触媒前駆体の乾燥物を得る。

【0036】乾燥方法としては種々の方法を用いることが可能であり、例えば、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法等を用いることができる。乾燥に使用する乾燥機の機種や乾燥時の温度、時間等は特に限定されず、乾燥条件を適宜変えることによって目的に応じた触媒前駆体の乾燥物を得ることができる。

【0037】このようにして得られた触媒前駆体の乾燥物は、必要により粉碎した後、成形せずにそのまま次の焼成を行ってもよいが、通常は成形品を焼成する。

【0038】成形方法は特に限定されず、公知の乾式および湿式の種々の成形法が適用できるが、シリカ等の担体などを含まずに成形することが好ましい。具体的な成形方法としては、例えば、打錠成形、プレス成形、押出成形、造粒成形等が挙げられる。成形品の形状についても特に限定されず、例えば、円柱状、リング状、球状等の所望の形状を選択することができる。

【0039】なお、成形に際しては、公知の添加剤、例えば、グラファイト、タルク等を少量添加してもよい。

【0040】そして、このようにして得られた触媒前駆体の乾燥物またはその成形品を焼成し、メタクリル酸製造用触媒を得る。

【0041】焼成方法や焼成条件は特に限定されず、公知の処理方法および条件を適用することができる。焼成の最適条件は、用いる触媒原料、触媒組成、調製法等によって異なるが、通常、空気等の酸素含有ガス流通下および／または不活性ガス流通下で、200～500℃、好ましくは300～450℃で、0.5時間以上、好ましくは1～40時間で行う。ここで、不活性ガスとは、触媒の反応活性を低下させないような気体のことをいい、具体的には、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。

【0042】＜メタクリル酸の製造方法＞次に、本発明のメタクリル酸の製造方法について説明する。本発明のメタクリル酸の製造方法は、上記のようにして得られる本発明の触媒の存在下でメタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するものである。

【0043】反応は、通常、固定床で行なう。また、触媒層は1層でも2層以上でもよく、担体に担持させたものであっても、その他の添加成分を混合したものであってもよい。

【0044】上記のような本発明の触媒を用いてメタクリル酸を製造する際には、メタクロレインと分子状酸素とを含む原料ガスを触媒と接触させる。

【0045】原料ガス中のメタクロレイン濃度は広い範囲で変えることができるが、1～20容量%、特に3～10容量%であることが好ましい。

【0046】分子状酸素源としては空気を用いることが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気等も用いることができる。原料ガス中の分子状酸素濃度はメタクロレイン1モルに対して0.4～4モル、特に0.5～3モルであることが好ましい。

【0047】原料ガスは、メタクロレインおよび分子状酸素源を、窒素、炭酸ガス等の不活性ガスで希釈したものであってもよい。

【0048】原料ガスの接触時間は通常1.5～15秒であり、好ましくは2～5秒である。

【0049】また、原料ガスには水蒸気を加えてもよい。水の存在下で反応を行なうと、より高収率でメタクリル酸が得られる。原料ガス中の水蒸気の濃度は、容量で0.1～50%、特に1～40%であることが好ましい。

【0050】また、原料ガス中には、低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでもよいが、その量はできるだけ少ないことが好ましい。

【0051】メタクリル酸製造反応の反応圧力は常圧か

ら数気圧まで用いられる。反応温度は230～450℃、特に250～400℃であることが好ましい。

【0052】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0053】実施例および比較例中の「部」は質量部を意味する。触媒の組成は触媒成分の原料仕込み量から求め、反応原料ガスおよび生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。

【0054】なお、メタクロレインの反応率、生成したメタクリル酸の選択率、メタクリル酸の単流収率は以下のように定義される。

【0055】

メタクロレインの反応率(%) = $(B/A) \times 100$

メタクリル酸の選択率(%) = $(C/B) \times 100$

メタクリル酸の単流収率(%) = $(C/A) \times 100$

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数である。

【0056】【実施例1】純水400部に三酸化モリブデン100部を加えて攪拌し、A液を調製した。A液中のアンモニウムの量をキューダール法で測定したところ、定量限界以下であった。

【0057】A液を常温で攪拌しながらB液である29重量%アンモニア水35.0部を加え、AB混合液を調製した。そして、このAB混合液を60℃で加熱攪拌し、三酸化モリブデンを溶解した。B液中のアンモニウムの量は、A液中のモリブデン原子12モルに対して10.3モルであった。

【0058】次いで、AB混合液に、五酸化バナジウム4.74部、85重量%リン酸7.34部を順次加えて1時間攪拌し、溶解した。この溶液に、硝酸銅2.34部を純水10部に溶解した溶液、硝酸セリウム2.51部を純水10部に溶解した溶液、硝酸セシウム11.85部を純水40部に溶解した溶液を加えて15分間攪拌し、スラリーを得た。

【0059】このようにして得られたスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。そして、得られた固形物を130℃で16時間乾燥し、加圧成形後粉碎して7.5～20メッシュ部分を分取し、空気流通下、375℃にて10時間焼成して触媒を得た。得られた触媒の組成は、 $P_{1.1}Mo_{12}V_{0.9}Cu_{0.2}Ce_{0.1}Cs_{0.05}$ であった。

【0060】この触媒を反応管に充填し、メタクロレイン5%、酸素10%、水蒸気30%、窒素55%(容量%)の混合ガスを、常圧下、反応温度285℃、接触時間3.6秒で通じてメタクリル酸を合成した。その結果を表1に示す。なお、表1中のアンモニウム比率は、A液中のモリブデン原子12モルに対する比率(モル)で

ある。

【0061】[実施例2]実施例1において、B液として29重量%アンモニア水27.2部を用い、B液中のアンモニウムの量をA液中のモリブデン原子12モルに対して8モルとなるように変更した以外は、実施例1と同様にして触媒を得、メタクリル酸を合成した。その結果を表1に示す。

【0062】[実施例3]実施例1において、B液として29重量%アンモニア水51.0部を用い、B液中のアンモニウムの量をA液中のモリブデン原子12モルに対して15モルとなるように変更した以外は、実施例1と同様にして触媒を得、メタクリル酸を合成した。その結果を表1に示す。

【0063】[実施例4]実施例1において、B液として29重量%アンモニア水13.6部を用い、B液中のアンモニウムの量をA液中のモリブデン原子12モルに対して4モルとなるように変更した以外は、実施例1と同様にして触媒を得、メタクリル酸を合成した。その結果を表1に示す。

【0064】[実施例5]実施例1において、B液として29重量%アンモニア水68.0部を用い、B液中のアンモニウムの量をA液中のモリブデン原子12モルに対して20モルとなるように変更した以外は、実施例1と同様にして触媒を得、メタクリル酸を合成した。その結果を表1に示す。

【0065】[比較例1]実施例1において、B液を加えなかった以外は、実施例1と同様にして触媒を得、メタクリル酸を合成した。その結果を表1に示す。

【0066】[比較例2]実施例1において、A液として純水200部にパラモリブデン酸アンモニウム122.7部を加えて60℃で溶解した溶液（A液中のアンモニウムの量はモリブデン原子12モルに対して10.3モル）を用い、B液を加えなかった以外は、実施例1と同様にして触媒を得、メタクリル酸を合成した。その結果を表1に示す。

【0067】[比較例3]実施例1において、A液に実施例1と同量の硝酸セシウムを純水に溶解した溶液を加え、この溶液にB液を加えてAB混合液を得、AB混合液には硝酸セシウムを加えなかった以外は、実施例1と同様にして触媒を得、メタクリル酸を合成した。その結果を表1に示す。

【0068】[比較例4]実施例3において、A液として純水200部にパラモリブデン酸アンモニウム122.7部を加えて60℃で溶解した溶液（A液中のアンモニウムの量はモリブデン原子12モルに対して10.3モ

ル）を用い、B液として29重量%アンモニア水16.0部（B液中のアンモニウムの量はA液中のモリブデン原子12モルに対して4.7モル）を用いた以外は、実施例3と同様にして触媒を得、メタクリル酸を合成した。その結果を表1に示す。

【0069】[実施例6]純水400部に三酸化モリブデン100部を加えて攪拌し、A液を調製した。A液中のアンモニウムの量をキェルダール法で測定したところ、定量限界以下であった。

【0070】A液を常温で攪拌しながらB液である炭酸アンモニウム38.9部を純水80部に溶解した溶液を加え、AB混合液を調製した。B液中のアンモニウムの量は、A液中のモリブデン原子12モルに対して14モルであった。

【0071】次いで、AB混合液に、85重量%リン酸8.01部、メタバナジン酸アンモニウム4.74部、60重量%砒酸水溶液4.11部、酸化ゲルマニウム0.61部を順次加えて80℃で3時間攪拌した。この溶液に、硝酸第二銅1.40部を純水10部に溶解した溶液、硝酸第二鉄1.17部を純水10部に溶解した溶液、硝酸セシウム14.67部を純水30部に溶解した溶液を滴下して15分間攪拌し、スラリーを得た。

【0072】このようにして得られたスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。そして、得られた固形物を130℃で16時間乾燥し、加圧成形後粉碎して7.5~20メッシュ部分を分取し、空気流通下、380℃にて5時間焼成して触媒を得た。得られた触媒の組成は、 $\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{12}\text{V}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{As}_{0.3}\text{Ge}_{0.1}\text{Cs}_{1.3}$ であった。

【0073】この触媒を用いて、反応温度を290℃に変更した以外は実施例1と同じ反応条件でメタクリル酸を合成した。その結果を表1に示す。

【0074】[比較例5]実施例6において、A液として純水200部にパラモリブデン酸アンモニウム122.7部を加えて60℃で溶解した溶液（A液中のアンモニウムの量はモリブデン原子12モルに対して10.3モル）を用い、B液として純水50部に炭酸アンモニウム10.28部を加えて溶解した溶液（B液中のアンモニウムの量はA液中のモリブデン原子12モルに対して3.7モル）を用いた以外は、実施例6と同様にして触媒を得、メタクリル酸を合成した。その結果を表1に示す。

【0075】

【表1】

	A液		B液	メタクロレイン	メタクリル酸	メタクリル酸
	含有成分	アモニウム相比率	アモニウム相比率	転化率%	選択率%	単流収率%
実施例1	Mo	—	103	84.5	83.3	704
実施例2	Mo	—	80	83.6	84.0	702
実施例3	Mo	—	15.0	84.7	83.0	703
実施例4	Mo	—	40	82.0	83.9	68.8
実施例5	Mo	—	20.0	83.3	82.7	68.9
比較例1	Mo	—	—	77.5	83.9	65.0
比較例2	Mo	10.3	—	78.0	83.6	65.2
比較例3	Mo, Cs	—	10.3	78.1	83.7	65.4
比較例4	Mo	10.3	4.7	80.5	81.4	65.5
実施例6	Mo	—	140	82.8	84.0	68.8
比較例5	Mo	10.3	3.7	78.3	83.9	65.7

【0076】本発明の方法により製造した実施例1～6の触媒を用いた場合、B液を用いずに製造した比較例1の触媒、アンモニウムを含むA液を用いて製造した比較例2、4、5の触媒、Csを含むA液を用いて製造した比較例3の触媒と比べて、高いメタクリル酸単流収率が得られた。

【0077】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られるメタクリル酸製造用触媒の存在下でメタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化することにより、メタクリル酸を高収率で製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 竹田 明男
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

Fターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BB06A BB06B
 BC06B BC23B BC27B BC31B
 BC43B BC54B BC59B BC66B
 BD07B CB17 DA06 EA02Y
 FB04 FB06
 4H006 AA02 AA05 AC46 BA02 BA05
 BA08 BA09 BA11 BA12 BA13
 BA14 BA15 BA16 BA19 BA31
 BA34 BA35 BA60 BA81 BE30
 BS10
 4H039 CA65 CC30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.